

炭酸塩の表面塩基性度に対する圧縮圧力の効果

| | |
|-----|---|
| 著者 | 馬場 照恵 |
| 号 | 299 |
| 発行年 | 1970 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/9035 |

| | |
|-------------|-------------------------------|
| 氏 名 (本籍) | 馬 場 照 恵 (新潟県) |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 2 9 9 号 |
| 学位授与年月日 | 昭和 4 6 年 3 月 2 5 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 研究科専門課程 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 炭酸塩の表面塩基性度に対する圧縮圧力の効果 |

(主査)

| | | |
|--------|----------|----------|
| 論文審査委員 | 教授 荻野 義定 | 教授 玉井 康勝 |
| | 教授 梅屋 薫 | 教授 会田 高陽 |

論 文 内 容 要 旨

工業的に、着目している化学反応の速度、選択率を向上させることは、きわめて重要であるが、その多くは、用いられる触媒の性能にかゝっている。このような触媒のなかで、固体触媒は、化学工業上重要な位置を占めており、これに適切な活性、選択性を賦与し、当該反応の速度、選択率を制御することは、触媒工学上きわめて重要な課題となっている。そのために、さまざまな固体触媒について、種々の観点から、多くの研究がなされてきた。

表面塩基性質を有するアルカリおよびアルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物などの無機固体は、重合、異性化、縮合、脱水、脱ハロゲン化水素、アルキル化など、種々の有用な有機化学反応に触媒作用を有することが知られているが、余り実用化されていない。しかし、これら固体塩基触媒に適切な活性、選択性を賦与することができるならば、固体の塩基を触媒とする反応の特徴

を考慮したとき、化学工業上、少なからぬ重要性をもつことができるものと期待される。現在までに、固体塩基触媒の性能の制御に関する研究例は少なく、上述したような見地から、このような研究の必要性は大きい。

以上のような事情を考慮し、それに沿った研究を開始するにあたって、著者は、荻野らによって見出された、固体酸の分野における次のような方法に注目した。すなわち、荻野らは、固体酸である種々の金属硫酸塩に数千 kg/cm^2 の圧縮圧力を加えることによって、それらの表面酸性質を改質しうることを見出し、これを、これら触媒の性能の制御法の一つとして提案している。酸に対する塩基の類似性に着目したとき、そのような高い圧縮圧力が、固体塩基性質をも改質することは出来ぬだろうかという考えが生ずる。もし、この考えが実現され、触媒性能の制御法の一つとして詳細に体系化することができるならば、この方法が、触媒工学上、もたらすところは少なくないと考えられる。

本研究は以上のような意図のもとに開始されたものである。

本論文は次のように構成されている。第1章は緒論であり、本研究の意図、ならびに、研究結果の概要を記述した。第2章～第4章は、本研究の意図するところにしたがい、実験的研究を行ない、それらの結果を記述し、考察を加えたものであり、本論文の中心をなしている。すなわち、第2章では、固体の表面塩基性度が、数千 kg/cm^2 という高い圧縮圧力によって変化を受けるものかどうかという本研究の出发点となるべき問題に対して実験的検討を加え、その結果、塩基性度が圧縮によって増加することを明らかにしたことを記述したものである。第3章では、第2章で明らかとなった表面塩基性度に対する圧縮の効果を詳細に検討することを目的とした。そのための試料として種々の炭酸塩を選び、圧縮による表面塩基性度変化の詳細な測定を行ない、これが、圧縮に伴う試料の如何なる物理的变化と関連があるかを実験的に検討した。第4章は SrCO_3 、 BaCO_3 に於て見出された、圧縮による表面塩基点の発現機構を解明するために、試料の赤外線吸収スペクトル結果の解析ならびに電子線回折による面間隔の測定を行ない、それらの結果を総合し、考察を行なった。第5章は総括であり、本研究の主な結論をとりまとめたものである。

以下に本研究の主な内容をより詳細に記述する。

第2章に於て、表面塩基性度に対する圧縮効果の検討の対象とした固体塩基は以下のようなものである。

炭酸塩： Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 KHCO_3 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、
 CaCO_3 (calcite)、 SrCO_3 、 BaCO_3 。

水酸化物： $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

酸化物： BeO ， MgO ， CaO ， BaO ， ZnO

圧縮圧力の範囲は $0 \sim 7,000 \text{ kg/cm}^2$ とし、ピストンシリンダー型成型器によって、室温のもとで、10分間圧縮した。圧縮による表面塩基性度の変化は、定性的には、ベンゼン中に懸濁させた試料に指示薬（フェノールフタレイン）を吸着させることにより、生ずる指示薬の塩基性色（赤）の強さを肉眼によって比較する視覚法により、また、定量的には、安息香酸—ベンゼン溶液で滴定する通常の方法によって検討した。その結果、上記固体塩基試料の大部分において、表面塩基性度が圧縮によって増加することが判明した。

第3章では、第2章で明らかにされた圧縮効果を詳細に検討することを目的とした。これに適した試料として、以下のような、結晶構造の明らかな、そして、安定な形で存在する5種類の炭酸塩を選んだ。

CaCO_3 (calcite, aragonite), CdCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3

圧縮法は第2章と同様であるが、圧縮圧力の上限を $15,000 \text{ kg/cm}^2$ に拡張した。また、試料の表面塩基性度は、測定値を再現性良く得るために、固体酸でしばしば用いられる Benesi 法に準じた方法で測定した。さらに、圧縮による試料の比表面積変化を、窒素を吸着質とする B.E.T.法によって検討した。

このようにして、圧縮による試料の表面塩基性度変化を検討した。その結果、いずれの炭酸塩も、圧縮によって、単位重量当たりの表面塩基性度は顕著に増加することがわかった。たとえば、 CdCO_3 ， SrCO_3 ， CaCO_3 (aragonite) では、未圧縮のものに比べて、適用した圧力範囲で最大～2倍に増加した。ついで、B.E.T.法で求めた比表面積の値を用い、単位表面積当たりに直した表面塩基性度の値の圧縮圧力依存性を検討した。その結果、 CaCO_3 (calcite, aragonite)， CdCO_3 では、単位表面積当たりの塩基性度は圧縮しても変化しないことがわかった。これより、これらの炭酸塩において、圧縮による表面塩基性度の増加は、たんに、比表面積の増加によるものであることが判明した。一方、 SrCO_3 ， BaCO_3 に於ては、単位表面積当たりの塩基性度は、 $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ までは圧縮しても変化しないが、それ以上の圧力になると次第に増加し、 $15,000 \text{ kg/cm}^2$ においては、未圧縮のものに対して約30%増加することがわかった。すなわち、これらの炭酸塩には、 $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力で圧縮すると、塩基点が新たに発現するということが見い出された。そして、圧縮によるこれら SrCO_3 ， BaCO_3 試料の結晶構造変化をX線回折によって検討した結果、いずれも、 $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ から半減値巾の増加の度合が顕著となった。さらに、試料の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、 CO_3^{2-} イオンの面外変角振動 (ν_2) の吸収強度に対する全対称伸縮振動 (ν_1) の吸収強度の比が $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ からいちじるしく減少した。そして、この比が小さくなると、単位表面積当たりの塩基性度が増加する

という相関性があることがわかった。X線回折，赤外線吸収スペクトルにおける以上の現象は，塩基点の発現が認められない同一結晶構造の CaCO_3 (aragonite) では見い出されなかった。

第4章では，第3章において見い出された， SrCO_3 ， BaCO_3 において $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力で圧縮したときに現われる塩基点の発現と，そのときに受ける結晶構造変化との関連を深め，塩基点の発現機構に対する手がかりを得ることを目的とした。

赤外線吸収スペクトルにおいて， CO_3^{2-} イオンの ν_1 振動は，結晶構造の対称性が向上すると赤外不活性となるが， ν_2 振動は，結晶構造の対称性いかんにかかわらず赤外活性である。これより，本研究第3章で見い出された， ν_1 振動の吸収強度の ν_2 振動の吸収強度に対する比の減少は，結晶構造の対称性の向上に起因するものである，と指摘した。この指摘に基づいて， $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力で圧縮によって， SrCO_3 ， BaCO_3 に起った結晶構造の変化は，結晶の対称性で記述すれば， D_{2h} から D_6 へと接近しつつあるものであることを明らかにし，その具体的なモデルを提出した。

さらに，このような結晶構造の対称性の向上は，結晶構成イオンがそれらの間隙を埋めるように移動する，すなわち，結晶の体積の縮少を伴うことによっても起こることができ，圧力効果として不自然なものではないことを示した。

ついで， SrCO_3 ， BaCO_3 の圧縮による結晶構造の変化を電子線回折によって検討した。その結果，(111) 面間隔は， $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ から圧力の増加とともに減少することを見出した。このような現象は，赤外吸収結果と同様，塩基点の発現が認められない同一結晶構造の CaCO_3 (aragonite) では認めることはできなかった。これらより，電子線回折によって得られた結果は，赤外線吸収スペクトルの解析結果を圧力効果として不自然なものではないとする前述の説明を，少なくとも否定するものではないことが実証された。

そして， SrCO_3 ， BaCO_3 の電子線回折結果および赤外線吸収スペクトル結果は，前述してきたように，単位表面積当たりの塩基点の数と良く対応していることから，これらの結果を与える結晶構造の変化が塩基点の発現に何らかの形で寄与しているものと考えた。すなわち，結晶表面の CO_3^{2-} イオンをとりまく場が正規状態から乱れることによって，その CO_3^{2-} イオンの塩基としての強さが増し，フェノールフタレインの色を塩基性色とすることのできる CO_3^{2-} イオンの数が増すことになったものと推察した。

最後に，本研究の結果見い出された主要な結論をまとめると次のようになる。

- (i) 種々の固体塩基を数千 kg/cm^2 で圧縮することにより，その表面塩基性度が増加した。
- (ii) CaCO_3 (calcite, aragonite)， CdCO_3 における圧縮による表面塩基性度の増加

は、比表面積の増加によって説明できた。 SrCO_3 、 BaCO_3 の場合は、 $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ 以上で圧縮されたとき、比表面積の増加だけで説明できず、表面塩基点の発現を考慮しなければならない。

(iii) SrCO_3 、 BaCO_3 の赤外線吸収スペクトルの解析から、 $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ 以上では、圧縮圧力の増加とともに、これらの結晶構造の対称性が D_{2h} から D_3 へと次第に変化することを示し、そのモデルを示した。

(iv) 電子線回折によって測定された(111)面間隔の値は、 SrCO_3 、 BaCO_3 においては、 $\sim 5,000 \text{ kg/cm}^2$ から圧力の増加とともに減少した。

(v) (iii)、(iv)で示された結晶構造の変化は、単位表面積当たりの塩基点の数と良く対応していることから、これらが塩基点の発現と密接な関係にあるものと推測した。

審 査 結 果 の 要 旨

粉体表面の化学的性質を変化せしめる方法は、固体触媒の活性の制御などに応用でき、その利用価値は低くない。

本研究は、固体塩基と呼ばれる一群の無機化合物を圧縮すると、多くの場合、表面塩基性度の増加が起こるという事実の発見を端緒とし、炭酸塩の表面塩基性度変化の定量的測定、圧縮に伴う炭酸塩の構造変化の解明へと発展し、表面塩基性度変化と試料構造の変化との関係を明らかにすることとで結ばれている。

論文は5章から成る。第1章は緒論であって、ここには本研究の目的と概要が記載されている。

第2章には、種々の炭酸塩、水酸化物、および酸化物に数 kg/cm^2 の圧縮力を加えると、その表面塩基性度が増加するという実験事実が、試料の圧縮方法、表面塩基性度測定法などと共に記述されている。

第3章には本研究の中心をなす実験事実が収められている。すなわち、圧縮による表面塩基性度変化を詳細に検討するためには、炭酸塩を試料にするのが適当であることが明らかにされ、炭酸塩の表面塩基性度と圧縮力の関係が、 $0-15,000\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲にわたり詳しく示されている。さらに、圧縮による試料の表面積変化が測定され、単位表面積あたりの塩基性度変化が求められた結果、 CaCO_3 (Calcite, Aragonite)、および CdCO_3 の表面塩基性度変化は試料の表面積変化に起因し、一方、 SrCO_3 および BaCO_3 の表面塩基性度変化は、表面積変化以外の原因からも由来するものであることが推論されている。そして上記の原因がX線回折と赤外線吸収スペクトルを用いて追究され、 SrCO_3 と BaCO_3 では、圧縮に伴い、結晶構造にも変化が起こることが検証されている。

第4章では表面塩基性度変化と試料の結晶構造変化の関係が具体的に示されている。すなわち、まず圧縮に伴う赤外線吸収スペクトル変化が解析され、 SrCO_3 と BaCO_3 とのスペクトル変化は、圧縮されると結晶中のイオン配列の対称性が、空間群 D_{2h} から D_6 へと変化するためであるとして説明できることが示されている。ついで、試料表面の構造変化が電子線回折によって検討され、 SrCO_3 と BaCO_3 とでは、表面塩基性度変化、ならびに赤外線吸収スペクトル変化とよく対応して、結晶の面間隔減少が起きているが、これに反して、表面塩基性度変化が表面積変化のみに起因する試料では、面間隔変化が認められないことが示されている。

第5章は総括である。

以上要するに、本論文は、ある種の固体の表面塩基性度が圧縮により変化するという新しい事実を示すにとどまらず、炭酸塩を試料に選ぶことにより、表面塩基性度変化と試料の構造変化の関係を明白にしうることを示したもので、触媒工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。